

10/553293

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/092280 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 101/00.  
23/02, 23/04, 23/08, 91/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2004/000230

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. April 2004 (15.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 17 418.4 15. April 2003 (15.04.2003) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): INNOGEL AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 11,  
CH 6301 Zug (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Rolf  
[CH/CH]; Döltschihalde 26, CH-8055 Zürich (CH).  
INNEREBNER, Federico [CH/CH]; Am Börtli 12,  
CH-8049 Zürich (CH).(74) Anwalt: BÜHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil  
(CH).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SI, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)  
für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYMER NETWORKS

(54) Bezeichnung: POLYMER NETZWERKE

(57) Abstract: The invention relates to polymer mixtures containing a first long-chain polymer and a second short-chain polymer. The structural parameters of the two polymers are coordinated in such a way that a polymeric material is obtained which is easier to process while being provided with improved mechanical properties and in part also improved thermal properties compared with the first polymer at suitable conditions for producing the polymer mixture as a result of networks being formed and heterocrystallization taking place.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermischungen enthaltend ein erstes langkettiges Polymer und ein zweites kurzkettiges Polymer, wobei die Strukturparameter der beiden Polymere so aufeinander abgestimmt sind, dass bei geeigneten Herstellungsbedingungen der Polymermischung infolge Netzbildung unter Heterokristallisation ein Polymerer Werkstoff erhalten wird, der bezüglich der mechanischen und teilweise auch bezüglich der thermischen Eigenschaften im Vergleich zum ersten Polymer bei erleichterter Verarbeitbarkeit bessere Werte aufweist.

WO 2004/092280 A1

BEST AVAILABLE COPY

## Polymer Netzwerke

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymermischungen enthaltend ein erstes langkettiges Polymer und ein zweites kurzkettiges Polymer, wobei die Strukturparameter der beiden Polymere so aufeinander abgestimmt sind, dass bei geeigneten Herstellungsbedingungen der Polymermischung infolge Netzbildung unter Heterokristallisation ein Polymerer Werkstoff erhalten wird, der bezüglich der mechanischen und teilweise auch bezüglich der thermischen Eigenschaften im Vergleich zum ersten Polymer bei erleichterter Verarbeitbarkeit bessere Werte aufweist.

### Kurze Beschreibung der Erfindung

Das erste Polymer P(i) ist ein beliebiges synthetische Polymer mit einem Polymerisationsgrad  $DP > 500$ , das zumindest eine minimale Kristallinität aufweist. Es kann sowohl linear sein, als auch Kurz- und Langkettenverzweigungen aufweisen. Es kann ein Homopolymer, ein Copolymer, ein Terpolymer oder ein höheres Polymer sein, vorausgesetzt mindestens eine Art der unterschiedlichen Monomereinheiten sind mindestens teilweise in Sequenzen angeordnet. Eine Sequenz wird hier als ein Abschnitt eines Polymers verstanden, der aus denselben Monomereinheiten und aus mindestens etwa 20 solcher Monomereinheiten aufgebaut ist (d.h. der Polymerisationsgrad von sich wiederholenden Einheiten der Sequenzen  $DPs$  ist etwa  $> 20$ ), weder Kurz- noch Langkettenverzweigungen aufweist und für diesen Abschnitt auch bezüglich der Konformation die Voraussetzungen für die Kristallisation solcher Sequenzen gegeben sind. Eine Sequenz kann in der Hauptkette und/oder in einer Seitenkette angeordnet oder auch eine Seitenkette sein. Beim Abkühlen aus der Schmelze weisen solche Polymere zumindest eine minimale Kristallinität auf.

Das zweite Polymer P(j) ist entweder linear oder nahezu linear (P(j)1) und besteht dann im Wesentlichen aus einer Sequenz, die aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie die Sequenzen des Polymers P(i). Andererseits kann das Polymer P(j) auch ei-

nige Verzweigungen aufweisen ( $P(j)2$ ), wobei die Kettenabschnitte dann aus Sequenzen bestehen, die aus denselben Monomereinheiten aufgebaut sind wie die Sequenzen des Polymers  $P(i)$ . Wird  $P(j)1$  aus der Schmelze abgekühlt oder aus einer Lösung ausgefällt, so entstehen Kristallite, wobei die Makromoleküle  $P(j)1$  in gestreckter Konformation vorliegend üblicherweise Lamellen bilden, sodass die Lamellendicke identisch mit der Länge der Makromoleküle  $P(j)1$  ist. Da zwischen den Lamellen kaum Verbindungen in Form von Makromolekülen, die in mindestens zwei Lamellen eingebaut sind, existieren ist der Zusammenhalt dieser Lamellen minimal und trotz hoher Kristallinität sind die mechanischen Eigenschaften von solchen Kristallagglomeraten, insbesondere Festigkeit und Bruchdehnung, gering. Bei  $P(j)2$  ist die Situation bezüglich der Sequenzen vergleichbar wie bei  $P(j)1$ , wobei jedoch infolge der kovalenten Verknüpfung der Sequenzen von  $P(j)2$  Verbindungen zwischen den Lamellen bestehen. Im Folgenden wird die Erfindung der Übersicht halber bezüglich  $P(j)1$  beschrieben, die Diskussion ist jedoch analog auf  $P(j)2$  übertragbar, wobei die Bedingungen an  $P(j)1$  dann für die Sequenzen von  $P(j)2$  gelten. Der Einsatz von zweiten Polymeren der Art  $P(j)2$  ist insofern sinnvoll, als dadurch die Anzahl der Verknüpfungen zwischen Heterokristalliten erhöht werden kann und insbesondere engmaschige Netzwerke gebildet werden. In Gegenwart eines Quellungsmittels kann dadurch der Quellgrad beeinflusst, insbesondere reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung beschreibt die notwendigen Voraussetzungen bezüglich der Strukturgrößen von  $P(i)$  und  $P(j)$ , sowie die Bedingungen der Herstellung von geeigneten Mischungen davon, damit diese beiden Polymere gemeinsam unter Heterokristallisation kristallisieren können, wobei das infolge der kurzen Kettenlänge sehr gut kristallisierbare  $P(j)$  Kristallinität bei  $P(i)$  induziert und ein Netzwerk entsteht, dessen Verknüpfungspunkte Heterokristallite von  $P(i)$  und  $P(j)$  sind und dessen Verbindungselemente aus Kettensegmenten von  $P(i)$  bestehen. Bei geeigneten Herstellungsbedingungen kann aus der Mischung von  $P(i)$  und  $P(j)$  ein Werkstoff erhalten werden, der gegenüber  $P(i)$  eine höhere Kristallinität, einen höheren E-Modul, eine höhere Yieldspannung, eine höhere Bruchdehnung und sogar einen höheren Schmelztemperatur aufweist, während die Viskosität der Schmelze deutlich reduziert, bzw. der MFI deutlich erhöht wird, die Schmelze somit einfacher verarbeitet werden kann. Wird die Kombination von  $P(i)$  und  $P(j)$  in Gegenwart eines Quellungsmittels verarbeitet oder nachträglich gequollen, kön-

nen Gele erhalten werden, wobei die Netzwerkdicke bzw. der Quellgrad durch den Anteil an P(j) eingestellt werden kann.

Das dieser Erfindung zugrunde liegende Prinzip wird hier für Polyolefine, insbesondere für Polyethylene erläutert, ist jedoch auch auf weitere Polymere analog anwendbar, wobei der Zusammenhang zwischen Sequenzlänge DP<sub>s</sub> und Schmelzpunkt bzw. Lamellendicke für die individuellen Polymere spezifisch sind. Eine ausführliche Beschreibung für Polyvinylalkohol Systeme ist in einer kopependenten Patentanmeldung enthalten.

#### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

##### **P(i)**

Damit effektive Verbindungen zwischen den Heterokristalliten gebildet werden können, ist der Polymerisationsgrad DP(P(i)) etwa > 500, vorzugsweise > 1000, noch bevorzugter > 3000, am bevorzugten > 5000, wobei der Polymerisationsgrad als die Anzahl der kleinsten sich wiederholenden Einheit verstanden wird, bei PE ist dies die Einheit - (CH<sub>2</sub>)-. Mit dem Polymerisationsgrad steigt die Güte des Netzwerks, insbesondere die Yieldspannung und die Bruchdehnung.

Der Polymerisationsgrad der kristallisierbaren Sequenzen von P(i), DP<sub>s</sub>(P(i)) ist > 20, vorzugsweise > 30, noch bevorzugter > 40, am bevorzugtesten > 50, Mit zunehmendem DP<sub>s</sub>(P(i)) nimmt die Kristallinität von P(i) sowie der Schmelzpunkt T<sub>m</sub> dieser Kristallite zu. Bei PE gilt etwa folgende Korrelation. Bis zu DP<sub>s</sub>(P(i)) von rund 150 werden die Sequenzen in der gestreckten Konformation in die Kristallite eingebaut, wobei der Schmelzpunkt mit der Lamellendicke L zunimmt. Bei höheren DP<sub>s</sub>(P(i)) nimmt T<sub>m</sub> unter üblichen Kristallisationsbedingungen nur noch minimal zu, da eine Rückfaltung der Sequenzen stattfindet, also die Sequenzlänge ein Mehrfaches der Lamellendicke betragen kann. Mit der Wahl einer bestimmten Sequenzlänge ist also die Schmelztemperatur in etwa festgelegt.

Bezüglich PE können grundsätzlich alle Typen, welche die obigen Bedingungen erfüllen eingesetzt werden, d.h. VLDPE, LLDPE, LDPE, HDPE, sowie Copolymere wie bsw.

EVA oder Terpolymere und höherer Polymere. Bei VLDPE liegt  $DPs$  im Bereich 7 – 25, sodass nur VLDPE mit  $DPs > 20$  sinnvoll eingesetzt werden können. Bei LLDPE liegt  $DPs$  im Bereich 25 – 100, sodass hier das ganze Spektrum einsetzbar ist. Dies ist auch bei LDPE und HDPE der Fall. Allerdings sind typische HDPE aufgrund des sehr geringen Anteils an Seitenketten (nur rund 2 pro 1000 C-Atome in der Kette) sehr gut kristallisierbar, sodass die positiven Effekte bezüglich der mechanischen Eigenschaften, welche bei den anderen PE entstehen bei HDPE weniger zutreffen. Die Technologie kann jedoch auch bei HDPE sinnvoll sein um dessen MFI und somit die Verarbeitbarkeit zu erhöhen oder für spezielle Anwendungen, wo der Anteil an  $P(j)$  sehr hoch ist, bsw. 50% sodass die Schmelze der Mischung eine sehr niedrige Viskosität aufweist und freigießbar wird und diese Mischung als Giessharz eingesetzt werden kann, welches beim Erkalten aushärtet, ohne dass eine chemische Vernetzung stattfinden muss, wie dies bei üblichen Giessharzen der Fall ist (z.B. Polyester Harze, Epoxid Harze).

#### **$P(j)$ und geeignete Kombinationen von $P(j)$ mit $P(i)$**

Der Polymerisationsgrad  $DP(P(j))$  ist  $> 20$ , vorzugsweise  $> 30$ , noch bevorzugter  $> 40$ , am bevorzugtesten  $> 50$ , wobei auch hier der Polymerisationsgrad als die Anzahl der kleinsten sich wiederholenden Einheit verstanden wird. Der maximale Polymerisationsgrad  $DP(P(j))$  ist etwa  $< 500$ . Bei  $P(j)$  ist die Sequenzlänge bei vollständiger Linearität, welche bevorzugt ist, identisch mit dem Polymerisationsgrad. Bei  $P(j)$  nimmt  $T_m$  mit  $DP(P(j))$  kontinuierlich zu, allerdings liegen die Schmelztemperaturen bei tieferen Werten als bei  $P(i)$  wenn  $DPs(P(i))$  vergleichbar ist mit  $DP(P(j))$ , bei PE bsw. bei rund  $10^\circ C$  tieferen Werten. Dies ist wahrscheinlich auf unterschiedliche Grenzflächenspannungen zurückzuführen.

Vorteilhafte synergistische Effekte infolge der Heterokristallisation von  $P(i)$  und  $P(j)$  entstehen insbesondere dann, wenn  $DPs(P(i))$  in etwa vergleichbar ist mit  $DP(P(j))$ , d.h. vorzugsweise ist  $0.1 \times DP(P(j)) < DPs(P(i)) < 10 \times DP(P(j))$ , noch bevorzugter  $0.3 \times DP(P(j)) < DPs(P(i)) < 7 \times DP(P(j))$ , am bevorzugtesten  $0.5 \times DP(P(j)) < DPs(P(i)) < 5 \times DP(P(j))$ . Eine Ausnahme besteht bsw. bei Giessharzen, wo  $DPs(P(i))$  auch noch sehr viel grösser sein kann als  $DP(P(j))$ .

Ein tiefer  $DP(j)$  ist einerseits vorteilhaft, da mit abnehmendem Molekulargewicht die Beweglichkeit der Makromoleküle und damit die Kristallisationsgeschwindigkeit sowie der Kristallisationsgrad zunimmt. In der Kombination mit dem langsamer kristallisierenden  $P(i)$  wird das Kristallisationsverhalten von  $P(j)$  auf  $P(i)$  induziert. Erstaunlicherweise wurde gefunden dass wenn  $T_m(P(i)) > T_m(P(j))$  die Heterokristallite dann einen Schmelzpunkt um  $T_m(P(i))$  aufweisen, d.h. der Vorteil der hohen Kristallisationsgeschwindigkeit und des hohen Kristallisationsgrades von  $P(j)$  wird dann mit dem Vorteil des höheren Schmelzpunktes von  $P(i)$  kombiniert. Ist umgekehrt  $T_m(P(i)) < T_m(P(j))$  kann ein Schmelzpunkt der Heterokristallite um  $T_m(P(j))$  erhalten werden, d.h. die Heterokristallite weisen dann etwa den Schmelzpunkt der höher schmelzenden Komponente auf. Somit kann  $T_m(P(i))$  durch einen Anteil an  $P(j)$  erhöht werden.

$P(j)$  wird bezogen auf  $P(i)$  und  $P(j)$  in Anteilen in Gew.% im Bereich von etwa 1 – 50, vorzugsweise 2 – 40, noch bevorzugter 3 – 30, am bevorzugtesten 4 – 25 eingesetzt. Bei frei giessbaren Giessharzen liegt der Anteil etwa im Bereich 10 – 95, vorzugsweise 15 – 90, noch bevorzugter 20 – 85, am bevorzugtesten 25 – 80.

### Mischverfahren

Damit  $P(i)$  und  $P(j)$  unter Heterokristallisation vorteilhafte Netzwerke bilden können, ist die Herstellung einer Schmelze, wobei die Komponenten in molekulardisperser Verteilung vorliegen, eine notwendige Voraussetzung. Da  $P(i)$  und  $P(j)$  üblicherweise im geschmolzenen Zustand extrem unterschiedliche Viskositäten aufweisen, wobei  $P(i)$  typischerweise eine hochviskose thermoplastische Schmelze bildet und  $P(j)$  mit einer Viskosität in der Größenordnung von Wasser vorliegt, ist die Herstellung einer molekulardispersen Mischung dieser Komponenten problematisch. Ist die Mischung unzureichend, werden die Vorteile der Kombination von  $P(i)$  und  $P(j)$  nur teilweise oder gar nicht erhalten, insbesondere entstehen separierte Phasen, wodurch bsw. die Bruchdehnung massiv reduziert wird.

Die Polymere  $P(i)$  und  $P(j)$  liegen typischerweise als Pulver oder Granulat vor. Werden diese Komponenten einer thermoplastischen Verarbeitung, bsw. mittels Extrusion, zugeführt, so schmilzt  $P(j)$  üblicherweise zuerst und es entsteht eine dünnflüssige Flüssig-

keit, vergleichbar geschmolzenem Kerzenwachs.  $P(i)$  andererseits benötigt für den Schmelzvorgang auch Scherkräfte, wobei mechanische Energie in thermische Energie umgewandelt und so eine hochviskose thermoplastische Schmelze erhalten wird. Werden  $P(i)$  und  $P(j)$  zusammen dem Mischprozess zugeführt, bildet das dünnflüssige  $P(j)$  einen Film um die Granulatkörner oder die Pulverpartikel von  $P(i)$ , wodurch kaum mehr Scherkräfte auf  $P(i)$  übertragen werden können. Diese Problematik ist beim Einsatz von Granulat ausgeprägter als bei Pulver und nimmt in beiden Fällen mit dem Anteil an  $P(j)$  zu. Um trotzdem eine ausreichende Mischung zu erhalten sind lange Mischzeiten notwendig und müssen spezielle Extruderkonfigurationen eingesetzt werden, z.B. Zweiwellextruder mit Knetblöcken und/oder rückfördernden Elementen. Mit einfachen Einwellextrudern wie bsw. Formextrudern, die für übliche Plastifizierungsvorgänge ausreichen und nicht mit speziellen Mischteilen ausgestattet sind, kann eine genügend molekulardisperse Mischung nicht erreicht werden. Doch auch mit speziell ausgelegten Extrudern ist die Mischung von  $P(i)$  und  $P(j)$ , insbesondere bei hohen Anteilen an  $P(j)$  problematisch. Dann ist es vorteilhaft,  $P(i)$  zuerst separat mindestens teilweise zu plastifizieren und dann  $P(j)$  zu der bereits bestehenden Schmelze von  $P(i)$  zuzuführen, oder  $P(j)$  stufenweise zuzuführen, bsw. einen ersten Anteil zusammen mit  $P(i)$  und dann einen zweiten Anteil zu der ersten Schmelze aus  $P(i)$  und dem ersten Anteil an  $P(j)$ , wobei dadurch die Viskosität der ersten Schmelze gegenüber einer Schmelze von  $P(i)$  bereits stark reduziert wird und so die Einarbeitung des zweiten, typischerweise grösseren Anteils erleichtert wird.

Eine weitere Verarbeitungsmöglichkeit bestehen darin, dass aus  $P(i)$  und  $P(j)$  auf einem speziell ausgerüsteten Mischer ein Masterbatch mit hohem Anteil an  $P(j)$  hergestellt wird, der dann bsw. granuliert wird. Dieses Granulat (oder Pulver) kann dann mit Granulat oder Pulver von  $P(i)$  einfach zusammen verarbeitet werden, da die Viskosität des Masterbatch Materials sehr viel näher bei der Viskosität von  $P(i)$  liegt als bei  $P(j)$ .

## Beispiele

### **Herstellung der Polymermischungen**

#### **Brabender Kammerkneteter**

Bei einer Kammertemperatur von 170°C wurde zuerst das Polymer P(i) plastifiziert und in die Schmelze von P(i) dann das Polymer P(j) über einen Zeitraum von etwa 2min zugegeben. Die Drehzahl lag bei 100upm, die Gesamtmischzeit wurde zwischen 5 und 10min variiert. Die Massentemperaturen lagen im Bereich von 170 – 195°C, wobei mit zunehmendem Anteil an P(j) zunehmend tiefere Massentemperaturen erreicht wurden.

Die Mischung wurde in einer Plattenpresse bei 180°C zu Filmen von 0.5mm gepresst, 5min bei dieser Temperatur belassen, wonach die Presse bei maximalem Kühlwasserdurchsatz schnell abgekühlt wurde.

#### **Zweiwellenextruder**

Es wurde ein 30mm gleichdrehender dichtkämmender Zweiwellenextruder mit 36L/D mit einer Strangdüse eingesetzt (vergl. Darstellung 8). Die Gehäusetemperaturen waren G1=60°C (Einzugszone für P(i)), G2=150°C (Einzugszone für P(i)), G3 – G4 = 180°C (Aufschmelzzone), G5 = 180°C (Einzugszone für P(j)), G6 – G7 = 180°C (Mischzone), G8 = 180°C (Austragszone), Düse = 185°C, die Drehzahl lag bei 300upm. P(i) wurde als Granulat zudosiert, ab G4 lag eine homogene Schmelze von P(i) vor. Im Gehäuse 5 wurde das Polymer P(j) in Form von Granulat zugegeben, das schnell geschmolzen und in G6 – G7 mit P(i) zu einer homogenen Schmelze gemischt wurde. Die Zugabe von P(j) in Form von Pulver bewirkte keine signifikante Änderung der Produkteigenschaften, ebenso die Zugabe von P(j) im bereits geschmolzenen Zustand. Für die Herstellung einer 7% Mischung waren die Dosieraten 22kg/h für P(i) und 1.655kg/h für P(j). Die erhaltene Schmelze wurde wie beim Brabender Verfahren beschrieben zu Pressplatten geformt. Untersucht wurde auch die Granulation des Stranges, welcher dann über ein



Wasserbad gekühlt und mit einer Stranggranulationsvorrichtung granuliert werden konnte. Weiter wurde die Schmelze über eine Schlitzdüse zu Bändern geformt. Insgesamt konnten homogene molekulardisperse Mischungen bis 30% Anteil an P(j) relativ einfach erhalten werden. Bei höheren Anteilen an P(j) wurde eine Aufsplittung der Zudosierung von P(j) eingesetzt (vergl. Darstellung 9). Hierbei wurde ein erster Teil von P(j) mit P(i) homogen gemischt und dann der zweite Teil von P(j) in diese Mischung zudosiert und damit homogen gemischt. Durch die Reduktion der Viskosität der Schmelze nach dem ersten Mischvorgang war der zweite Mischvorgang deutlich erleichtert. Alternativ dazu wurde in einem ersten Schritt eine erste Mischung hergestellt und zu einem Vorcompound bzw. Masterbatch granuliert (vergl. Darstellung 10), wonach dieses Vorcompound in einem zweiten Schritt erneut plastifiziert wurde und ein zweiter Anteil an P(j) zugemischt wurde. Auch mit dieser Verfahrensvariante konnten hohe Anteile an P(j) erreicht werden, wie sie insbesondere für die Herstellung von (niedrigviskosen) Giessharzen benötigt werden.

#### **Einwellenextruder**

Es wurde ein 40mm Einwellenextruder (Formextruder) eingesetzt (vergl. Darstellung 11). Die Einzugszone lag bei Raumtemperatur, die anderen Zonen bei 180°C, die Drehzahl bei 250upm. Die Polymere P(i) und P(j) wurden in Pulverform vorgängig mit einem Trommelmischer gemischt und diese Mischung wurde mit 12.4kg/h dosiert. Über die Metering- und Mischzone werden die Komponenten aufgeschmolzen und gemischt. Die Schmelze wurde über eine Lochdüse als Strang erhalten und wie beim Brabender Verfahren beschrieben zu Filmen gepresst. Die Eigenschaften der Produkte im Vergleich mit den mittels eines Zweiwellenextruders erhaltenen Produkten waren deutlich schlechter. Beim Einsatz eines Einwellenextruders mit Metering- und Mischteil waren die Resultate in etwa vergleichbar mit den Produkten erhalten mit dem Brabender Verfahren bei längerer Mischzeit.

#### **Analysen**

Für die Analyse der mechanischen Eigenschaften wurde ein Instron Tensile Tester 4500 eingesetzt. Die Proben wurden aus den Filmen ausgestanzt. Die Messlänge war

13mm, die Breite 2mm und die Dehngeschwindigkeit 100mm/min. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Perkin-Elmer 7 DSC an Filmproben beim ersten Aufheizvorgang als Peak Temperaturen bestimmt, die Heizrate lag bei 20°C/min.

### **Eigenschaften der Polymermischungen**

In Darstellung 1 sind die E-Moduli in Funktion des Anteils an P(j) (PE-Wachs mit Molekulargewicht 500 und einer Polydispersität P von 1.1) bei LDPE (P(i)) mit einer Dichte von 0.917g/cm<sup>3</sup> für die verschiedenen Mischverfahren wiedergegeben. In allen Fällen ist eine Zunahme des E-Moduls mit dem Anteil an P(j) festzustellen, wobei diese Zunahme bei der Herstellung der Polymermischung mittels eines Zweiwellenextruders mit Mischteil deutlich ausgeprägter ist als bei den anderen Mischverfahren. Wird die Mischung mittels eines Brabender Kneters hergestellt ist eine deutliche Abhängigkeit von der Mischzeit festzustellen. Nach 15min Mischzeit werden vergleichsweise hohe E-Moduli erhalten, während nach 5min Mischzeit die E-Moduli deutlich tiefer liegen und vergleichbar sind mit den E-Moduli bei der Extrusion mit einem Einwellenextruder. Diese Unterschiede im E-Modul sowie der weiteren mechanischen Eigenschaften sind in der mehr oder weniger ausgeprägten Homogenität der Mischung von P(i) und P(j) begründet und zeigen deutlich den Einfluss des eingesetzten Mischverfahrens. Ein weiterer Vorteil beim Einsatz eines Zweiwellenextruders besteht darin, dass die typischen Mischzeiten mit 0.5 – 3min relativ kurz sind und somit der Einfluss von thermischer Degradation minimal ist. Der Unterschied der mechanischen Eigenschaften zu den mittels eines Brabender Kneters während 15min Mischzeit hergestellten Mischungen dürfte mindestens zu einem Teil in der thermischen Degradation während der langen Mischzeit begründet sein.

In Darstellung 2 sind die Yieldspannungen für die verschieden hergestellten Mischungen aufgeführt. Dieser Parameter ist offenbar noch ausgeprägter abhängig vom eingesetzten Mischverfahren. Nach der Herstellung der Mischung mittels eines Zweiwellenextruders und etwas weniger ausgeprägt auch nach der Herstellung mittels eines Brabender Kneters bei einer Mischzeit von 15min ist eine ausgeprägte Zunahme der Yield Spannung zu verzeichnen, während dieser Effekt bei den anderen Mischverfahren vergleichsweise gering ausfällt.

In Darstellung 3 sind die Bruchdehnungen der verschieden hergestellten Mischungen aufgeführt. Bei den besseren Mischverfahren wird überraschenderweise mit dem Anteil an P(j) sogar eine Zunahme der Bruchdehnung erhalten. Dies ist erstaunlich, da üblicherweise eine Zunahme des E-Moduls und der Yield Spannung mit einer Abnahme der Bruchdehnung verbunden ist. Dieser Effekt ist wahrscheinlich darin begründet, dass die Heterokristallite hochdispers verteilt aus einer molekulardispersen Mischung von P(i) und P(j) entstanden und gut untereinander vernetzt sind, bezüglich der kristallinen und amorphen Phase ein feinkörniges Gefüge vorliegt und keine Phasenseparation von P(i) und P(j) besteht. Der Vorteil der Aufbereitung der Mischung mittels eines Zweiwellextruders wird beim Verhalten der Bruchdehnung der Mischung besonders deutlich.

Weitere analoge Versuche wurden mit einer Auswahl an verschiedenen PE-Wachsen und Paraffinen durchgeführt, wobei grundsätzlich ein analoges Verhalten beobachtet werden konnte, der Einfluss auf MFI und die mechanischen und thermischen Eigenschaften jedoch vom individuellen Wachs abhängig war. Auch bei weiteren PE und PP (wobei hier Polypropylen Wachse eingesetzt wurden) wurden analoge Modifizierungen der Eigenschaftsprofile erhalten.

In Darstellung 4 ist der Einfluss von P(j) (PE-Wachs mit Molekulargewicht 500 und einer Polydispersität P von 1.1) auf den MFI von P(i) (LDPE) wiedergegeben. Die Art der Herstellung der Polymermischung ist bezüglich des MFI von untergeordneter Bedeutung, es wurden jeweils vergleichbare Resultate erhalten. Die Messwerte bei P(j) = 30 und 40% wurden bei einem Gewicht von 1kg gemessen und auf 3.8kg umgerechnet, sie stellen deshalb nur ungefähre Näherungswerte dar. Insbesondere bei P(j) = 40% war eine Messung des MFI sehr problematisch, da die Mischung von P(i) und P(j) bei 180°C eine Viskosität nahezu im Bereich von Wasser aufwies. Für solche Mischungen ist der MFI keine geeignete Charakterisierungsmethode, aber es kann dennoch gezeigt werden, dass der MFI um Größenordnungen zunimmt, bei P(j) = 40% um einen Faktor von etwa 70. Somit können frei giessbare Harze erhalten werden. Die Zunahme des MFI ist jedoch auch bei geringen Anteilen von P(j) schon massiv. Bei P(j) = 3% nimmt der MFI um einen Faktor von 1.5 zu, bei P(j) = 7% um einen Faktor von rund 2. Dadurch kann bei der Verarbeitung von Polymeren, insbesondere von Polymeren mit hohem Moleku-

largewicht und entsprechend hoher Viskosität, entsprechend einem tiefen MFI ein neuer Freiheitsgrad gewonnen werden, d.h. eine hochmolekulare Schmelze P(i) kann durch Zusatz von P(j) mit einer Viskosität einer Schmelze von deutlich tieferem Molekulargewicht verarbeitet werden, wodurch sich bsw. die Schmelztemperatur besser kontrollieren, insbesondere reduzieren lässt und kürzere Prozesszeiten möglich sind, bsw. beim Spritzguss, wo ausserdem auch tiefere Drucke eingesetzt werden können. Somit kann also ein Polymer P(i) mit hohem oder sehr hohem Molekulargewicht bei Bedingungen verarbeitet werden, die für ein analoges Polymer mit deutlich tieferem Molekulargewicht typisch sind, während die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften im Endprodukt des Polymers mit hohem oder sehr hohem Molekulargewicht erhalten bleiben oder sogar noch verbessert werden (vergl. Darstellungen 1 bis 3)

In Darstellung 5 ist der Einfluss des Molekulargewichts auf die Erhöhung des MFI [g/10min], gemessen bei 3.8kg und 180°C bei einem Anteil an P(j) von 7% wiedergegeben. Die Messwerte wurden für LDPE (P(i) und PE-Wachse (P(j)) mit Polydispersitäten um 1.1 erhalten, d.h. für nahezu monodisperse Molekulargewichtsverteilung. Mit abnehmendem Molekulargewicht von P(j) ist eine starke Zunahme des MFI zu beobachten. Viele PE-Wachse und Paraffine weisen eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitäten bis hin zu etwa 20 auf, ihr Einfluss auf den MFI ist etwa vergleichbar mit dem Zusammenhang in Darstellung 5, wenn für deren Molekulargewicht das Gewichtsmittel eingesetzt wird (idealerweise das Viskositätsmittel). Während der Einfluss des Molekulargewichts von P(j) auf den MFI sehr ausgeprägt ist, werden die mechanischen Eigenschaften für Polymermischungen enthaltend PE-Wachse mit niedriger Polydispersität nur in vergleichsweise geringem Masse durch das Molekulargewicht dieser Wachse beeinflusst, bei einem Anteil an P(j) von 7% und Molekulargewichten bis etwa 2000 ist nahezu kein Einfluss des Molekulargewichts erkennbar, erst oberhalb 2000 steigen E-Modul, Yieldspannung und Bruchdehnung weiter an. Bei höheren Anteilen an PE-Wachsen sind höhere Molekulargewichte zunehmend vorteilhaft, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass infolge des höheren Molekulargewichts eine Phasenseparation von P(i) und P(j) beim Erstarren der Schmelze erschwert ist. Dieser Zusammenhang gilt auch für andere Wachse wie Paraffine.

In Darstellung 6 ist der Einfluss eines Spektrums verschiedener Typen von PE-Wachsen und Paraffinen auf MFI und E-Modul von LLDPE mit einer Dichte von  $0.92\text{g/cm}^3$  wiedergegeben. Die entsprechenden Mischungen wurden mit  $P(j) = 7\%$  mittels eines Brabender Kneters bei einer Mischzeit von 10min erhalten, d.h. die absoluten Werte der E-Moduli sind bei Extrusion der Mischungen typischerweise grösser, doch ist ein Vergleich der Effekte der verschiedenen Typen auch bei diesen Bedingungen gut möglich.

Die untersuchten Typen wiesen Molekulargewichte im Bereich  $300 - 7000\text{g/mol}$  bei teilweise sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen, Dichten im Bereich  $0.89 - 0.99\text{g/cm}^3$ , Schmelzpunkte im Bereich  $50 - 132^\circ\text{C}$  (Wachse können auch verschiedene Schmelzpunkte aufweisen) und Viskositäten bei Temperaturen von  $140 - 150^\circ\text{C}$  im Bereich  $6 - 30'000\text{cP}$  auf. Der Einfluss des Molekulargewichts der Polymere  $P(j)$  auf den MFI wurde bereits erwähnt, der Einfluss der Viskosität ist analog. Bei gleich bleibendem  $P(j)$  ist der Einfluss auf die relative Erhöhung des MFI bei verschiedenen  $P(i)$  wie HDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE, EVA, PP usw. vergleichbar. Bezüglich der mechanischen Eigenschaften jedoch bestehen teilweise grosse Unterschiede in der Wirkung verschiedener  $P(j)$  bei gleichem  $P(i)$  sowie in der Wirkung eines individuellen  $P(j)$  bei verschiedenen  $P(i)$ . Bei der Untersuchung der zugrunde liegenden Gesetzmässigkeiten wurden folgende Tendenzen gefunden, wobei jedoch auch immer Abweichungen davon und Ausnahmen auftreten können und auch die Verarbeitungs- und Kristallisationsbedingungen eine Rolle spielen. Eine hohe Dichte von  $P(j)$  korreliert insbesondere bei enger Molekulargewichtsverteilung von  $P(j)$  mit dem Schmelzpunkt und führt zu einer deutlich erhöhten Kristallinität der Mischung mit  $P(i)$ , wodurch E-Modul und Yieldspannung zunehmen, erstaunlicherweise ist dies auch bei breiter Molekulargewichtsverteilung der Fall, doch ist der Effekt üblicherweise weniger stark ausgeprägt, weshalb Molekulargewichtsverteilungen mit Polydispersitäten  $< 20$  bevorzugt werden, insbesondere  $< 15$ , am bevorzugtesten  $< 10$ . Bei Wachsen ist die Molekulargewichtsverteilung oft nicht bekannt, sie spiegelt sich jedoch in der Breite des Schmelz- oder Erweichungsintervalls, wobei engere Intervalle bevorzugt sind. In der Kombination eines  $P(j)$  mit verschiedenen  $P(i)$  ist das Verhältnis des Polymerisationsgrades der Sequenzlänge von  $P(i)$ ,  $\text{DPs}(P(i))$  zum Polymerisationsgrad von  $P(j)$ ,  $\text{DP}(P(j))$  bzw. äquivalent dazu das Verhältnis des Molekulargewichts der Sequenzlänge von  $P(i)$  zum Molekulargewicht von  $P(j)$  ein zent-

raler Parameter, sowie die Breite der Verteilungen von  $DPs(P(i))$  und  $DP(P(j))$ . Sind  $DPs(P(i))$  und  $DP(P(j))$  monodispers und identisch, so sind die Bedingungen für eine vorteilhafte Heterokristallisation offensichtlich gegeben, ebenso bei ähnlichen Polydispersitäten, solange die Polydispersität nicht zu hoch ist. Ist etwa  $1 < Q < 10$  mit  $Q = DPs(P(i))/DP(P(j))$  kann eine Heterokristallisation ebenfalls stattfinden, wobei der Schmelzpunkt der Heterokristallite in etwa dem Schmelzpunkt von  $P(i)$  entspricht, d.h. die Heterokristallite können einen auch sehr viel höheren Schmelzpunkt aufweisen als  $P(j)$ , die Differenz kann durchaus 30 oder 40°C und mehr betragen. Mit  $Q > 10$  ist eine Heterokristallisation weiterhin möglich, doch nimmt die Neigung zu Phasenseparation zu, insbesondere bei grösseren Anteilen an  $P(j)$ . Die Phasenseparation kann durch eine hohe Abkühlgeschwindigkeit zumindest teilweise unterdrückt werden, kann aber gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur noch stattfinden, insbesondere bei hohen Anteilen an  $P(j)$  und bei tiefen Molekulargewichten von  $P(j)$ , weshalb Paraffine nachteilig sein können, die hohe sehr kurzkettenanteile aufweisen. Von besonderem Interesse sind Werte von  $Q < 1$ . In diesem Fall bildet  $P(j)$  Kristallite von grösserer Lamellendicke als  $P(i)$ , wobei die längerketten Sequenzen der Sequenzlängenverteilung von  $P(i)$  bevorzugt mit  $P(j)$  Heterokristallite bilden. Dadurch wird der Schmelzpunkt von  $P(i)$  angehoben, da die Schmelztemperatur  $T_m$  mit der Lamellendicke zunimmt. In Darstellung 7 sind die Schmelztemperaturen für PE-Wachse in Funktion des Molekulargewichts aufgetragen sowie die Schmelztemperaturen für PE in Funktion des Molekulargewichts der Sequenzen von PE. Daraus kann abgelesen werden, unter welchen Bedingungen der Schmelzpunkt von PE durch zumischen von  $P(j)$  erhöht werden kann.

### Legende

- 1) Aufbereitungsextruder
- 2) Feststoffdosierungseinrichtung für P(i)
- 3) Feststoffdosierungseinrichtung für P(j)
- 4) Strangdüse
- 5) Zweite Feststoffdosierungseinrichtung für P(j)
- 6) Vorcompound bzw. Masterbatch von P(i) und P(j)
- 7) Einwellenextruder
- 8) Feststoffdosierungseinrichtung für eine Pulver-Mischung aus P(i) und P(j)

### Patentansprüche

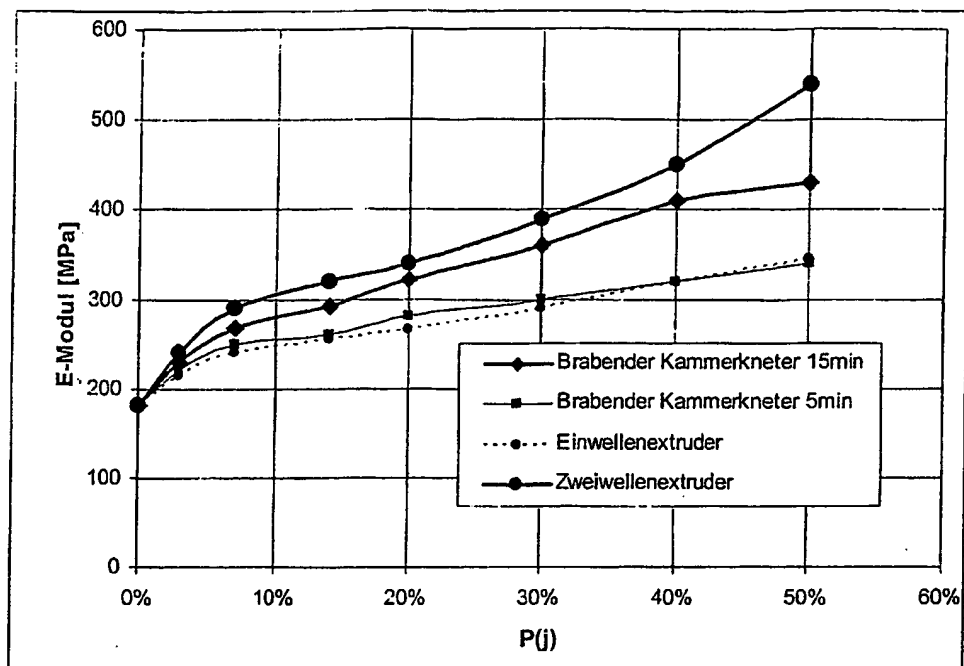
1. Polymermischung enthaltend mindestens ein synthetisches erstes Polymer  $P(i)$  und mindestens ein zweites Polymer  $P(j)$  und gegebenenfalls ein Quellungsmittel für  $P(i)$  und/oder  $P(j)$ , dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer  $P(i)$  einen Polymerisationsgrad  $DP(P(i)) > 500$  und mindestens eine Art von kristallisierbaren Sequenzen A mit einem Polymerisationsgrad  $DPs(P(i))$  dieser Sequenzen  $> 20$  aufweist und das Polymer  $P(j)$  aus denselben Monomereinheiten aufgebaut ist wie die Sequenzen A von  $P(i)$  und der Polymerisationsgrad  $DP(P(j))$  von  $P(j)$ ,  $20 < DP(P(j)) < 500$  ist und die Polymermischung aus einer molekulardispersen Mischung enthaltend  $P(i)$  und  $P(j)$  unter Heterokristallisation ein Netzwerk ausbildet.
2. Polymermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei vergleichbaren Verarbeitungsbedingungen von  $P(i)$  und von  $P(i)+P(j)$ 
  - a) der Quotient des E-Modul  $E(i,j)$  von  $P(i)+P(j)$  und des E-Moduls  $E(i)$  von  $P(i)$ ,  $E(i,j)/E(i) > 1.1$ , vorzugsweise  $> 1.3$ , noch bevorzugter  $> 1.5$ , am bevorzugtesten  $> 2.0$  und jeweils  $< 4$  ist; und/oder
  - b) der Quotient der Yieldspannung  $sy(i,j)$  von  $P(i)+P(j)$  und der Yieldspannung  $sy(i)$  von  $P(i)$ ,  $sy(i,j)/sy(i) > 1.1$ , vorzugsweise  $> 1.2$ , noch bevorzugter  $> 1.3$ , am bevorzugtesten  $> 1.5$  und jeweils  $< 3.0$  ist; und gegebenenfalls
  - c) bei einem Anteil  $A(j)$  von  $P(j)$  bezogen auf  $P(i)+P(j)$  in Gew.% innerhalb des Intervalls  $1 < A(j) < 15$  der Quotient der Bruchdehnung  $eb(i,j)$  von  $P(i)+P(j)$  und der Bruchdehnung  $eb(i)$  von  $P(i)$ ,  $eb(i,j)/eb(i) > 1.01$ , vorzugsweise  $> 1.03$ , noch bevorzugter  $> 1.05$ , am bevorzugtesten  $> 1.10$  und jeweils  $< 1.5$  ist.
3. Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Quotient des MFI( $i,j$ ) der Mischung von  $P(i)+P(j)$  und des MFI( $i$ ) von  $P(i)$ ,



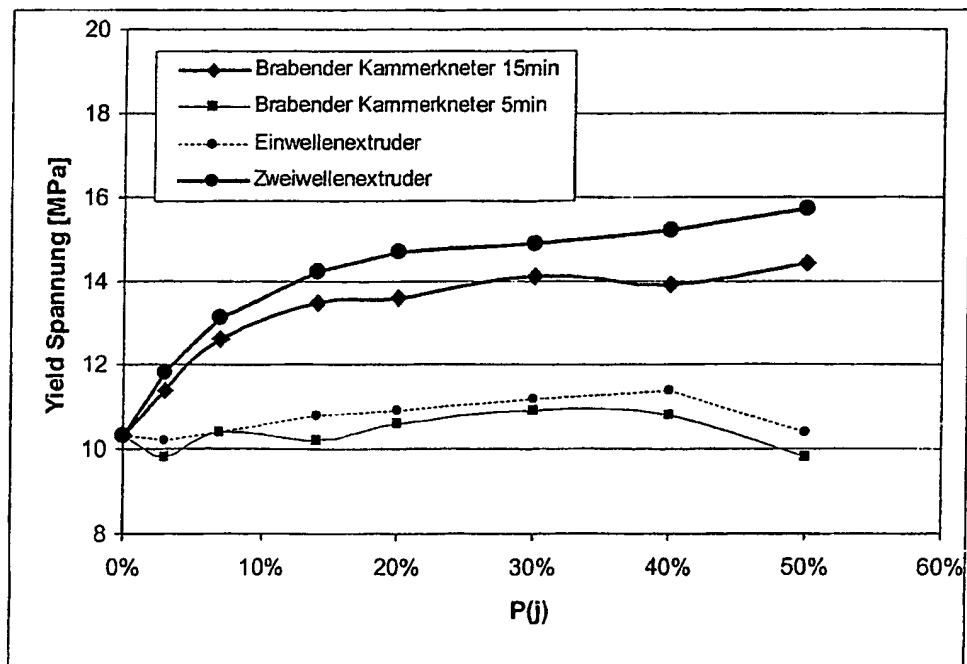
$MFI(i,j)/MFI(i) > 1.2$ , vorzugsweise  $> 1.5$ , noch bevorzugter  $> 2.0$ , am bevorzugtesten  $> 3$  und jeweils  $< 500$  ist.

4. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei vergleichbaren Verarbeitungsbedingungen von  $P(i)$  und von  $P(i)+P(j)$  der Quotient der Kristallinität  $K(i,j)$  von  $P(i)+P(j)$  und der Kristallinität  $K(i)$  von  $P(i)$ ,  $K(i,j)/K(i) > 1.03$ , vorzugsweise  $> 1.05$ , noch bevorzugter  $> 1.1$ , am bevorzugtesten  $> 1.2$  und jeweils  $< 3$  ist.
5. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil  $A(j)$  von  $P(j)$  bezogen auf  $P(i)+P(j)$  in Gew.% im Bereich  $1 < A(j) < 90$ , vorzugsweise  $2 < A(j) < 85$ , noch bevorzugter  $3 < A(j) < 80$ , am bevorzugtesten  $5 < A(j) < 75$  liegt.
6. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $P(i)$  einen Verzweigungsgrad  $< 3 \times 10^{-2}$  vorzugsweise  $< 1 \times 10^{-2}$ , noch bevorzugter  $< 5 \times 10^{-3}$ , am bevorzugtesten  $< 1 \times 10^{-3}$  und  $P(j)$  einen Verzweigungsgrad  $< 5 \times 10^{-2}$ , vorzugsweise  $1 \times 10^{-3}$ , noch bevorzugter  $< 1 \times 10^{-3}$ , am bevorzugtesten  $< 1 \times 10^{-4}$  aufweist.
7. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $P(j)$  eine Polydispersität  $< 30$ , vorzugsweise  $< 20$ , noch bevorzugter  $< 10$ , am bevorzugtesten  $< 5$  aufweist.
8. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $P(i)$  und/oder  $P(j)$  Langketten Verzweigungen aufweisen, die einen Polymerisationsgrad  $> 20$ , vorzugsweise  $> 30$ , noch bevorzugter  $> 40$ , am bevorzugtesten  $> 50$  aufweisen.
9. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  $P(i)$  bzw. die Sequenzen A von  $P(i)$  ein Polyolefin ist, insbesondere ein Polypropylen oder Polyethylen wie VLDPE; LDPE, LLDPE, HDPE, HMWPE, UHMWPE.

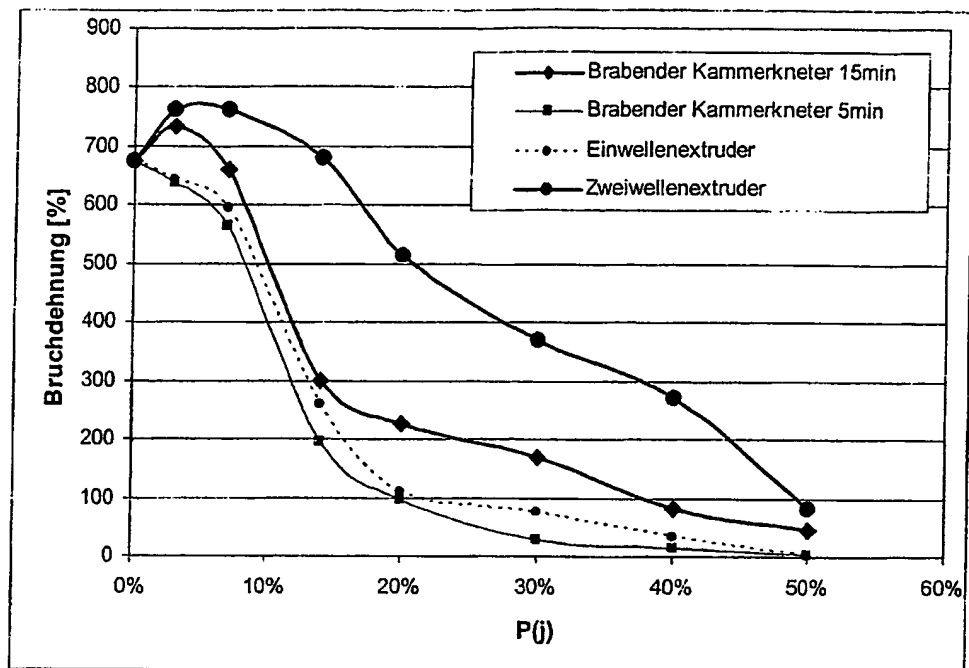
10. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass P(i) ein Polyolefin ist und P(j) aus folgenden Gruppen ausgewählt wird: n-Alkane  $C_nH_{2n+2}$ ; Iso-Alkane  $C_n$ ; zyklische Alkane  $C_nH_{2n}$ ; Polyethylen-Wachse; Paraffine und Paraffin-Wachse mineralischen Ursprungs wie makrokristalline, intermediate oder mikrokristalline Paraffine, spröde, duktile, elastische oder plastische mikrokristalline Paraffine; Paraffine und Paraffin-Wachse synthetischen Ursprungs; hypervverzweigte-Alphaolefine; Polypropylen-Wachse.
11. Polymermischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass P(j) eine Dichte in  $g/cm^3$  von  $> 0.9$ , vorzugsweise  $> 0.925$ , noch bevorzugter  $> 0.950$ , insbesondere  $> 0.970$ , am bevorzugtesten  $> 0.980$  aufweist und/oder P(j) einen Schmelz- oder Tropfpunkt in  $^{\circ}C$  von  $> 80$ , vorzugsweise  $> 100$ , noch bevorzugter  $> 110$ , insbesondere  $> 120$ , am bevorzugtesten  $> 125$  aufweist.
12. Polymermischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermischung in Form einer thermoplastischen Schmelze mittels eines dispersiv und distributiv wirkenden Mischaggregates hergestellt wird, insbesondere mittels eines Zweiwellenextruders oder eines Einwellenextruders mit Mischteil oder eines Busskokneters und gegebenenfalls nach der Aufbereitung in Form von Granulat, Pellets, Pulver, Makro- oder Mikro-Fasern, als Film, Gussteil, Stranggussteil, Extrudat, Thermoformteil und dergleichen vorliegt.



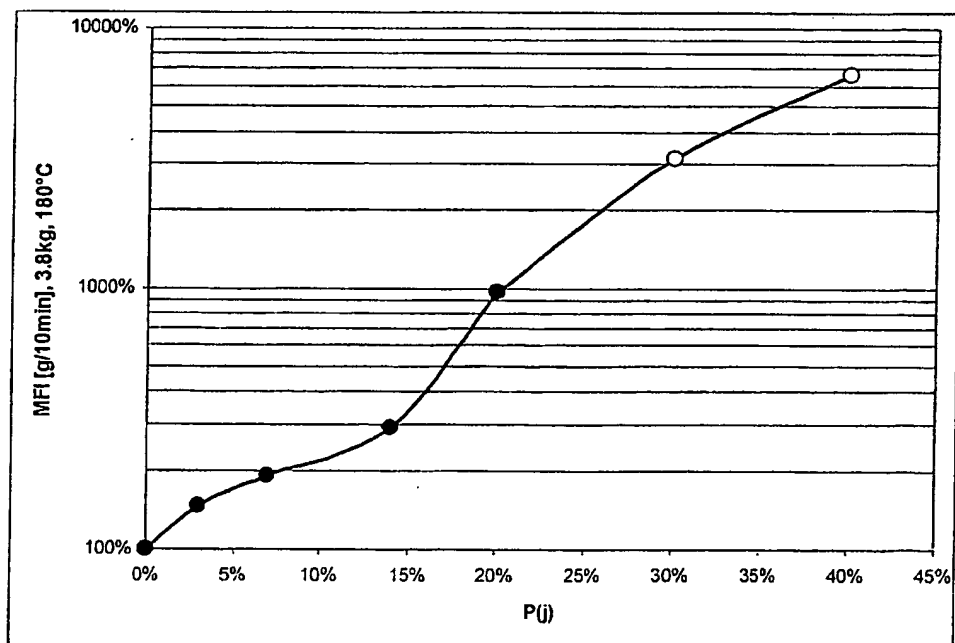
Figur 1



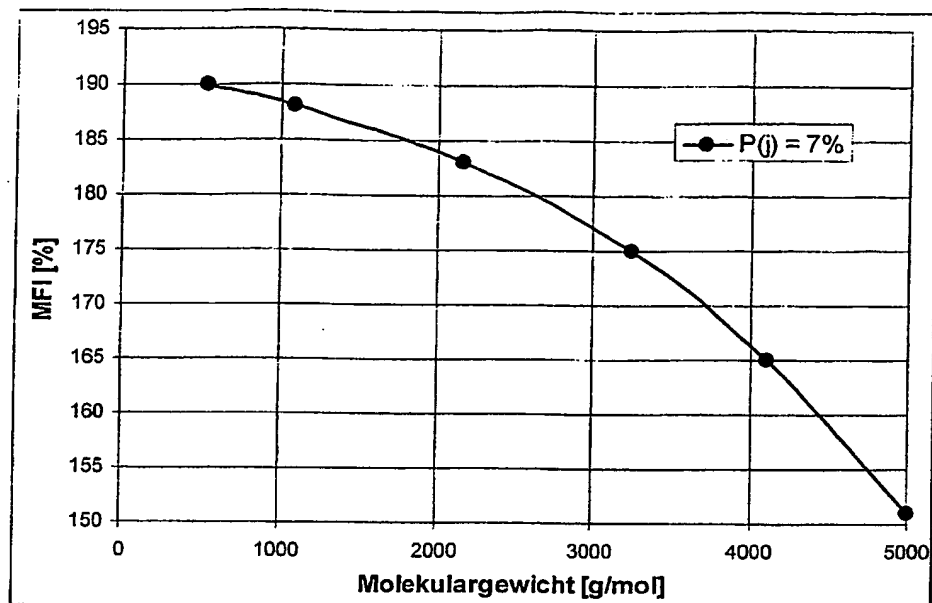
Figur 2



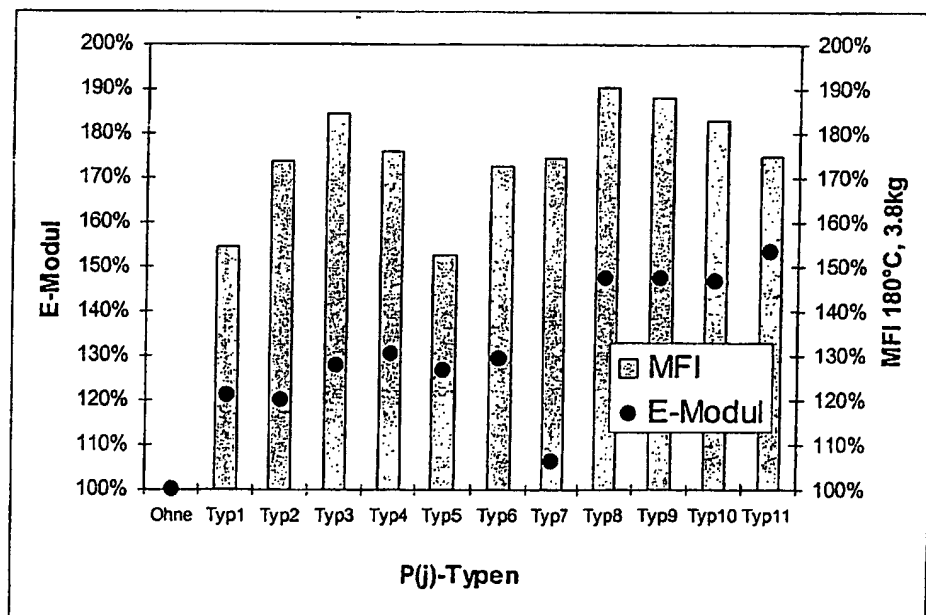
Figur 3



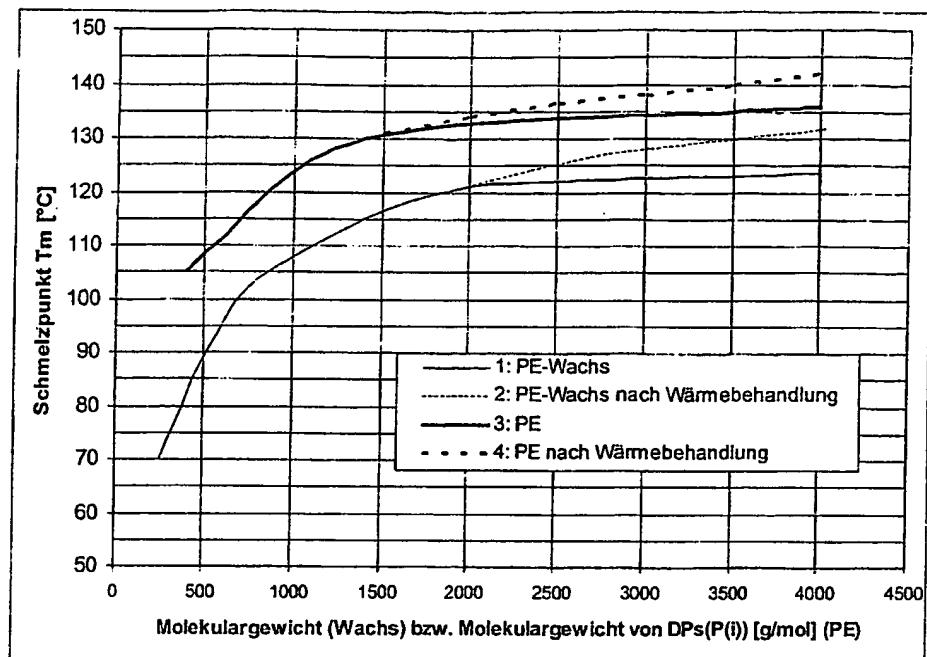
Figur 4



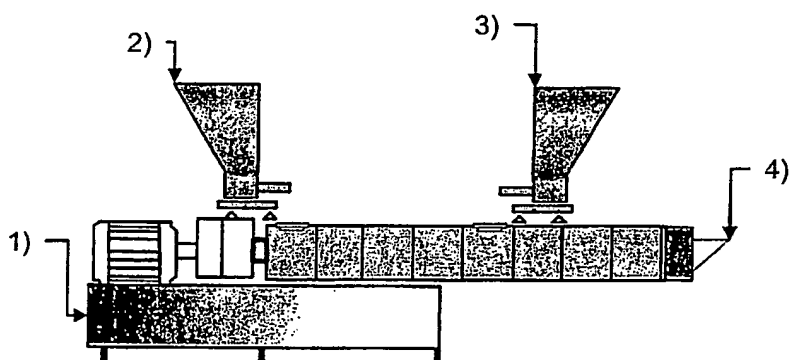
Figur 5



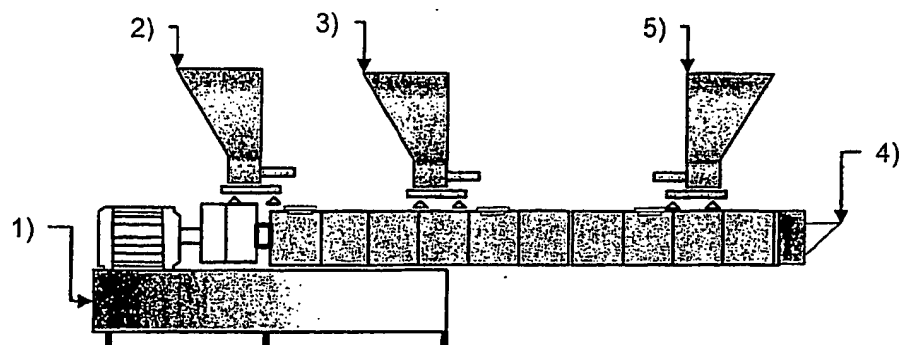
Figur 6



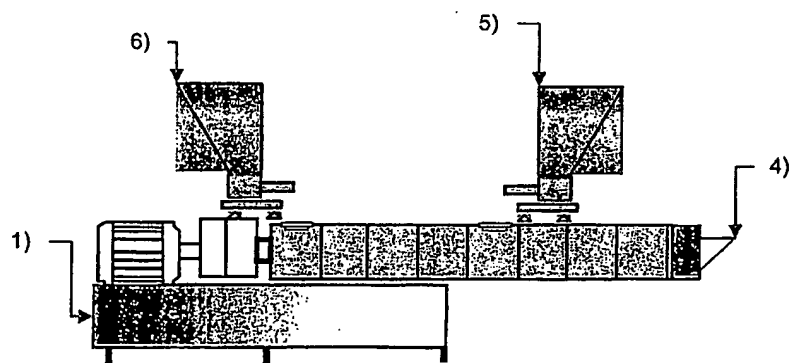
Figur 7



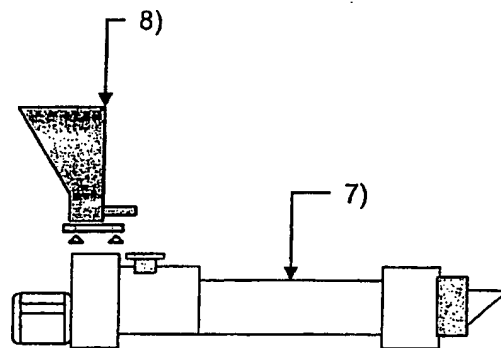
Figur 8



Figur 9



Figur 10



Figur 11



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
/CH2004/000230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L101/00 C08L23/02 C08L23/04 C08L23/08 C08L91/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 699 710 A (BRIDGESTONE CORP) 6 March 1996 (1996-03-06) the whole document	1,2,5, 8-12
X	GB 849 389 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 28 September 1960 (1960-09-28) the whole document	1,2,5, 8-12 1-12
X	US 3 522 198 A (ICHIKAWA AKIRA ET AL) 28 July 1970 (1970-07-28) the whole document	1,2,5, 8-12 1-12
X	EP 0 341 188 A (JAMES RIVER PAPER CO) 8 November 1989 (1989-11-08) the whole document	1,2,5, 8-12
Y	EP 0 385 599 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5 September 1990 (1990-09-05) the whole document	1,2,5, 8-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 July 2004

Date of mailing of the international search report

14/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/CH2004/000230

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0699710	A	06-03-1996	JP 8073679 A	19-03-1996
			JP 8073644 A	19-03-1996
			JP 8073645 A	19-03-1996
			EP 0699710 A2	06-03-1996
			EP 0816405 A2	07-01-1998
			US 5716997 A	10-02-1998
			JP 8127698 A	21-05-1996
			JP 8127668 A	21-05-1996
			JP 8127669 A	21-05-1996
GB 849389	A	28-09-1960	DE 1202488 B	
			FR 1211147 A	14-03-1960
US 3522198	A	28-07-1970	BE 654707 A	15-02-1965
			DE 1494678 A1	30-10-1969
			FR 1419049 A	26-11-1965
			GB 1089525 A	01-11-1967
EP 0341188	A	08-11-1989	AT 97938 T	15-12-1993
			AU 612502 B2	11-07-1991
			AU 3798889 A	10-01-1991
			CA 1340116 C	03-11-1998
			DE 68911023 D1	13-01-1994
			DE 68911023 T2	07-04-1994
			EP 0341188 A2	08-11-1989
			ES 2060806 T3	01-12-1994
			JP 1290410 A	22-11-1989
			JP 2609545 B2	14-05-1997
			US 5106677 A	21-04-1992
			US 5141801 A	25-08-1992
			US 5155160 A	13-10-1992
EP 0385599	A	05-09-1990	CA 2009800 A1	13-08-1990
			EP 0385599 A2	05-09-1990
			JP 3014850 A	23-01-1991
			US 5145747 A	08-09-1992

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/CH2004/000230

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L101/00 C08L23/02 C08L23/04 C08L23/08 C08L91/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 699 710 A (BRIDGESTONE CORP) 6. März 1996 (1996-03-06) das ganze Dokument	1,2,5, 8-12
X	GB 849 389 A (PHILLIPS PETROLEUM CO) 28. September 1960 (1960-09-28) das ganze Dokument	1,2,5, 8-12 1-12
X	US 3 522 198 A (ICHIKAWA AKIRA ET AL) 28. Juli 1970 (1970-07-28) das ganze Dokument	1,2,5, 8-12 1-12
X	EP 0 341 188 A (JAMES RIVER PAPER CO) 8. November 1989 (1989-11-08) das ganze Dokument	1,2,5, 8-12
Y	EP 0 385 599 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5. September 1990 (1990-09-05) das ganze Dokument	1,2,5, 8-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/07/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Droghetti, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/CH2004/000230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0699710	A	06-03-1996	JP 8073679 A	19-03-1996
			JP 8073644 A	19-03-1996
			JP 8073645 A	19-03-1996
			EP 0699710 A2	06-03-1996
			EP 0816405 A2	07-01-1998
			US 5716997 A	10-02-1998
			JP 8127698 A	21-05-1996
			JP 8127668 A	21-05-1996
			JP 8127669 A	21-05-1996
GB 849389	A	28-09-1960	DE 1202488 B	
			FR 1211147 A	14-03-1960
US 3522198	A	28-07-1970	BE 654707 A	15-02-1965
			DE 1494678 A1	30-10-1969
			FR 1419049 A	26-11-1965
			GB 1089525 A	01-11-1967
EP 0341188	A	08-11-1989	AT 97938 T	15-12-1993
			AU 612502 B2	11-07-1991
			AU 3798889 A	10-01-1991
			CA 1340116 C	03-11-1998
			DE 68911023 D1	13-01-1994
			DE 68911023 T2	07-04-1994
			EP 0341188 A2	08-11-1989
			ES 2060806 T3	01-12-1994
			JP 1290410 A	22-11-1989
			JP 2609545 B2	14-05-1997
			US 5106677 A	21-04-1992
			US 5141801 A	25-08-1992
			US 5155160 A	13-10-1992
EP 0385599	A	05-09-1990	CA 2009800 A1	13-08-1990
			EP 0385599 A2	05-09-1990
			JP 3014850 A	23-01-1991
			US 5145747 A	08-09-1992

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**